Einwirkung von p-Toluolsulfinsäure auf einige aromatische Diazoverbindungen.

Inaugural-Dissertation

der

hohen philosophischen Fakultät

der

Universität Rostock

zur

Erlangung der Doktorwürde

vorgelegt von

Rudolf Jenichen,

Dipl. Chemiker aus Dresden.

DRESDEN.

Lehmannsche Buchdruckerei.

1900.

Einwirkung von p-Toluolsulfinsäure auf einige aromatische Diazoverbindungen.

Inaugural-Dissertation

der

hohen philosophischen Fakultät

der

Universität Rostock

zur

Erlangung der Doktorwürde

vorgelegt von

Rudolf Jenichen,

Dipl. Chemiker aus Dresden.

DRESDEN.

Lehmannsche Buchdruckerei.

1900.

Referent:

Herr Prof. Dr. ***Michaelis.***

Im Jahre 1877 erhielt Königs (B 10. 1532) aus benzolsulfinsaurem Natron und Diazobenzolnitrat einen gelben Körper, den er benzolsulfinsaures Diazobenzol nannte. Folgende Untersuchungen hatten Königs dazu veranlasst. Das Verhalten von Diazobenzolsalzen und schwefligsaurem Kali war zuerst von Schmitt und Glutz und von Strecker und Römer beobachtet worden und hatte dann E. Fischer zur Auffindung der Hydrazine geführt. Es lagen aber keine Angaben vor über die Einwirkung von schwefliger Säure auf Diazosalze in saurer Lösung. Königs versetzte nun eine saure Lösung von salzsaurem oder schwefelsaurem Diazobenzol mit einer concentrierten wässrigen Lösung von schwefliger Säure und erhielt dabei einen roten flockigen Körper, der jedoch nach dem Umkrystallisieren weiss wurde. Dem Verhalten nach konnte dies keine Diazoverbindung mehr sein, sondern ein Hydrazinderivat, identisch mit Fischers aus Phenylhydrazin und Benzolsulfonchlorid erhaltenem Körper $C_6H_5 NH . NH SO_2 C_6H_5$. Zur Erklärung hierfür muss nun angenommen werden, dass sich aus einem Teile der Diazoverbindung N═N abgespalten und Benzolsulfinsäure gebildet hat, welche sich dann mit noch unzersetztem Diazobenzol vereinigte. Dieses Produkt ist durch die schweflige Säure reduziert worden. Um nun die Richtigkeit dieser Ansicht zu prüfen, stellte Königs den oben genannten Körper dar und erhielt aus demselben thatsächlich das Hydrazinderivat.

Die Versuche wurden einige Zeit später von Pechmann wiederholt und zwar um stereoisomere Formen zu erhalten, ähnlich der Isomerie der Diazosulfonate. Pechmann (B 28 I. 862) gelangte aber nur zu dem von Königs angegebenen Körper.

Über die Einwirkung von p-Toluolsulfinsäure auf Diazoverbindungen war noch nichts bekannt. Es wurde mir daher die Aufgabe zu Teil, Versuche nach dieser Richtung hin anzustellen. Eine kurze Mitteilung über einige Resultate findet sich bereits J. p. Ch. 56. 272.

Fast zu derselben Zeit hatte Hantzsch aus Benzolsulfinsäure und Diazoniumsalzen, Diazoäthern und Diazocyaniden Diazosulfone erhalten und dachte diese Versuche auch auf p-Toluolsulfinsäure auszudehnen. Auch Hantzsch suchte nach stereoisomeren Formen, die er jedoch nicht fand. Auf gütige Verwendung des Herrn Geheimrat Prof. Dr. von Meyer hat mir Hantzsch das Gebiet der Einwirkung der p-Toluolsulfinsäure auf Diazoverbindungen überlassen. Er hatte sich nur die Einwirkung von p-Toluolsulfinsäure auf o-Diazobenzoësäure vorbehalten und beschreibt B 30. 2558 das aus beiden Säuren erhaltene Produkt. Um meine Versuche zu vervollständigen und weil mir einiges nicht ganz einleuchtend erschien, habe ich die Abmachung nicht innegehalten und habe ebenfalls p-Toluolsulfinsäure auf o-Diazobenzoësäure einwirken lassen. Ich bin dabei allerdings zu einem anderen Resultat und auch zu einer anderen Ansicht gelangt wie Hantzsch, glaube mich daher berechtigt, diese Versuche mit den übrigen bekannt zu geben. — Inwieweit ich meiner Aufgabe gerecht geworden bin, mögen die folgenden Untersuchungen zeigen.

I. Einwirkung von p-Toluolsulfinsäure auf Diazochloride primärer Monamine.

A. Einwirkung von p-Toluolsulfinsäure auf Diazobenzolchlorid: p-toluolsulfinsaures Diazophenyl.

Diazotiert man Anilin und giebt zu der gebildeten Lösung von Diazobenzolchlorid die Lösung einer äquivalenten Menge p-Toluolsulfinsäure in Soda, d. h. auf 1 Molekül p-Toluolsulfinsäure 1 Molekül Diazobenzolchlorid gerechnet, so erhält man einen gelben flockigen Niederschlag. Es empfiehlt sich zur besseren Abscheidung ein Zusatz von essigsaurem Natron. Man lässt ca. 20 Minuten stehen und filtriert dann ab. Im Filtrat ist noch längere Zeit eine weitere Ausscheidung zu beobachten. Das entstandene p-toluolsulfinsaure Diazophenyl ist löslich in Alkohol, Aether, Benzol, Chloroform, Eisessig, unlöslich dagegen in Wasser und Petroläther. Aus 45 °—50 ° warmem Alkohol erhält man schöne gelbe Nadeln, die bei 94 °—95 ° unter Zersetzung schmelzen. Dem Körper kommt nach den Analysen folgende Formel zu:

$$C_6H_4\begin{cases} CH_3 \\ SO_2 \end{cases} - N \equiv N - C_6H_5 .$$

I. 0,2410 gr Substanz lieferten bei 11 ° C und 752 mm Druck 22,9 ccm N, entspricht 11,10 % N.

II. 0,1503 gr Substanz lieferten bei 15 ° C und 751 mm Druck 14,1 ccm N, entspricht 10,81 % N.

III. 0,2321 gr Substanz gaben
0,5149 gr CO_2 = 60,11 % C.
0,1119 gr H_2O = 5,36 % H.

IV. 0,2001 gr Substanz gaben

0,4423 gr CO_2 = 60,28 % C.

0,0957 gr H_2O = 5,31 % H.

V. 0,2073 gr Substanz lieferten 0,1912 gr $BaSO_4$ entspricht 12,57 % S.

Berechnet für $C_{13}H_{12}N_2SO_2$

N = 10,77	gefunden	11,10; 10,81 %.
C = 60,0		60,11; 60,28 %.
H = 4,66		5,36; 5,31 %.
S = 12,31		12,57 %.

Der Körper konnte nur nach längerem Trocknen im evakuierten Exsiccator analysiert werden, da er sich auch bei geringem Erhitzen im Trockenschrank schon bei 45 ° zersetzt. Die Verbrennungen mussten, wie bei den meisten der folgenden Körper, wegen der explosionsartigen Zersetzung, im geschlossenen Bajonettrohr ausgeführt werden. Beim Diazotieren ist ein Überschuss von freier salpetriger Säure zu vermeiden, resp. durch Harnstoff zu beseitigen. Freie salpetrige Säure wirkt bekanntlich auch auf p-Toluolsulfinsäure ein, die Ausbeute an dem gesuchten Körper wird daher durch ihre Anwesenheit bedeutend beeinträchtigt, indem ein Gemisch von ersterem mit anderen Verbindungen entsteht, oder aber bei grösserem Überschuss der gesuchte Körper überhaupt nicht erhalten wird.

Bei anderen Versuchen wurde p-Toluolsulfinsäure nicht in Soda, sondern in Essigsäure oder in essigsaurem Natron gelöst und zur Diazobenzolchloridlösung gegeben, man gelangt dabei natürlich zu demselben Körper, auch die Ausbeute ist die gleiche, nämlich quantitative.

Das p-toluolsulfinsaure Diazophenyl verpufft beim Erhitzen auf dem Platinblech lebhaft, jedoch ohne Knall. Die Krystalle zersetzen sich schon nach kurzer Zeit, auch im

geschlossenen Präparatengläschen, und bilden dann eine rotbraune Schmiere. Es ist jedoch vielleicht nicht uninteressant, wenn ich erwähne, dass es mir einmal gelungen ist, den Körper in einer Form zu erhalten, in der er beliebig lange haltbar war. Die Darstellungsweise war die gleiche wie bei all den anderen Versuchen, ich vermag daher nicht anzugeben, welchem Umstand die grössere Beständigkeit zuzuschreiben ist. Der Körper zeigte eine etwas rötlich gelbe Farbe, sonst aber denselben Schmelzpunkt und dasselbe chemische Verhalten.

Um das p-toluolsulfinsaure Diazophenyl auf anderem Wege darzustellen, wurde p-toluolsulfinsaures Anilin in Wasser gelöst und gasförmige salpetrige Säure eingeleitet. Es schied sich ein schwach gelb gefärbter Körper aus. Derselbe war leicht löslich in Alkohol, schwerer in Benzol und Aether. Aus letzterem wurden rein weisse Krystalle erhalten vom Schmelzpunkt 138 °. In Alkalien sind dieselben löslich und mit Säuren daraus wieder fällbar.

0,1888 gr Substanz lieferten bei 13 ° C und 776 mm Druck 7,25 ccm N, entspricht 4,55 % N.

Der Schmelzpunkt, sowie das Verhalten gegen Alkalien und Säuren, endlich auch der gefundene Gehalt an Stickstoff zeigen, dass hier zum grössten Teile eine von Nake dargestellte Verbindung $(C_6H_4 CH_3 SO_2)_2 NOH$ entstanden ist.

N berechnet 4,10 %, gefunden 4,55 %.

Die Reaktion ist daher nicht in der erwarteten Weise:

$$C_6H_4\begin{cases}CH_3\\SO_2H\end{cases} . NH_2 C_6H_5 + HNO_2 =$$

$$C_6H_4\begin{cases}CH_3\\SO_2 N = N C_6H_5\end{cases} + 2H_2O$$

verlaufen, sondern es ist das Salz durch die salpetrige Säure zunächst gespalten worden und die frei gewordene p-Toluol-

sulfinsäure hat sich mit der salpetrigen Säure unter Austritt von Wasser verbunden.

Zu einem anderen Versuche wurde das p-toluolsulfinsaure Anilin in absolutem Alkohol gelöst und trockenes salpetrig-Säuregas eingeleitet. Die Lösung färbte sich zunächst nur dunkel. Nach längerem Stehen schieden sich jedoch weisse Krystalle ab, die den Schmelzpunkt 186 ° zeigten. Hiernach dürfte das ebenfalls schon bekannte Produkt der Einwirkung von salpetriger Säure auf p-Toluolsulfinsäure: $(C_6H_4\ CH_3\ SO_2)_3\ N$ entstanden sein An der Bildung der beiden letztgenannten Körper trug offenbar der Überschuss an salpetriger Säure die Schuld, doch war es merkwürdig, dass je nach dem Lösungsmittel des Anilinsalzes verschiedene Körper erhalten wurden.

Zu einer essigsauren Lösung von p-toluolsulfinsaurem Anilin wurde nun die berechnete Menge Natriumnitrit gegeben und das Gemisch durch Wasser gekühlt. Die Lösung färbt sich schnell gelb. Durch Fällen erhält man einen Niederschlag, der nach dem Umkrystallisieren aus warmem Alkohol bei 94 ° schmilzt. Es war also bei diesem Versuche, bei dem auf jeden Fall ein Überschuss von salpetriger Säure vermieden war, in der That der gewünschte Körper entstanden.

Kocht man das p-toluolsulfinsaure Diazophenyl mit Wasser am Rückflusskühler längere Zeit, so tritt, wie bei allen Diazoverbindungen, unter Stickstoffentwickelung Zersetzung ein. Die Flüssigkeit riecht deutlich nach Phenol. Um dasselbe jedoch durch die bekannten Reaktionen nachzuweisen, muss man erst destillieren, da die gleichzeitig gebildete p-Toluolsulfinsäure mit Eisenchlorid einen Niederschlag giebt und die violette Farbe der Phenolreaktion vollkommen verdeckt. Im Destillat kann man das

mit den Wasserdämpfen übergegangene Phenol sehr gut nachweisen.

Die Spaltung des Diazosalzes durch Kochen mit Alkohol ist analog.

Löst man das p-toluolsulfinsaure Diazophenyl in wasserfreiem Aether und leitet trockenes Salzsäuregas in die Lösung ein, so färbt sich dieselbe zunächst rot, nach einiger Zeit scheiden sich weisse Krystalle aus, die, wie man sich durch eine Farbstoffbildung leicht überzeugen kann, aus Diazobenzolchlorid bestehen. Beim Eindunsten des Aethers bleibt ein weisser Rückstand von p-Toluolsulfinsäure. Durch Einleiten von salpetriger Säure in die ätherische Lösung des p-toluolsulfinsauren Diazophenyls erhält man Diazobenzolnitrat. Die Spaltung geht hier jedoch sehr langsam vor sich, nach längerem Einleiten von salpetriger Säure war noch unverändertes p-toluolsulfinsaures Diazophenyl vorhanden. Das Diazobenzolnitrat wurde abgesaugt und der Aether verdunstet. Nach einiger Zeit trat unter Erhitzung eine stürmische Gasentwickelung ein, wobei reichlich rote Dämpfe entwichen und als Rückstand ein weisser Körper erhalten wurde. Derselbe war unlöslich in Wasser schwer löslich in Alkohol und schmolz bei 60 °. Eine qualitative Bestimmung zeigte, dass der Körper stickstoffhaltig war, bei der geringen Ausbeute war es aber nicht möglich ihn zu analysieren. Vielleicht hat die salpetrige Säure zunächst reduzierend gewirkt und p-Toluoldisulfoxyd

$$C_6H_4\begin{matrix}\diagup CH_3 \quad CH_3 \diagdown \\ \diagdown SO_2 \,.\, S \diagup\end{matrix}H_4C_6$$

gebildet, ein Körper, der sehr leicht aus p-toluolsulfinsauren Salzen durch Reduktion der p-Toluolsulfinsäure entsteht. Dieses ist dann vermutlich weiter verändert worden; jedenfalls war die Zersetzung eine tiefgehende und ist es kaum

möglich, die einzelnen Produkte anzugeben. Versetzt man das p-toluolsulfinsaure Diazophenyl mit roter rauchender Salpetersäure, so löst es sich darin unter heftiger explosionsartiger Gasentwickelung auf. Kühlt man aber das Gefäss äusserlich mit Wasser, so verläuft die Reaktion vollständig ruhig. Nach einiger Zeit scheiden sich weisse Krystalle aus, die nach ihrem Verhalten gegen Alkalien und Säuren, sowie nach ihrem Schmelzpunkt als die Verbindung

$$(C_6H_4CH_3SO_2)_2NOH$$

anzusprechen sind. Nebenbei ist Diazobenzolnitrat entstanden.

$$2\ C_6H_4\begin{cases}CH_3\\SO_2\,N{=}N\,C_6H_5\end{cases} + 3\ HNO_3 =$$

$$\left(C_6H_4\begin{cases}CH_3\\SO_2\end{cases}\right)_2 NOH + H_2O$$

$$+\ C_6H_5\,N{=}N(NO_3).$$

Löst man p-toluolsulfinsaures Diazophenyl in Alkohol und versetzt die Lösung mit alkoholischem Ammoniak, so wird dasselbe gespalten, man erhält dann durch Fällen mit Aether weisse, in Wasser leicht lösliche Blättchen. Dieselben erweichen bei 180 °, sind aber bei 200 ° noch nicht geschmolzen. Auf Zusatz von Natronlauge wird Ammoniak entwickelt, es hat sich also, wie zu erwarten war, ein Ammonsalz gebildet. Der hohe Schmelzpunkt zeigt aber, dass merkwürdigerweise das Ammonsalz der p-Toluolsulfonsäure und nicht dasjenige der p-Toluolsulfinsäure entstanden ist. Ebenso erhält man durch Einleiten von Ammoniakgas in die ätherische Lösung des p-toluolsulfinsauren Diazophenyls nach einiger Zeit Krystalle von p-toluolsulfonsaurem Ammoniak. Die Spaltung geht hierbei langsamer vor sich. Das Filtrat wurde im Exsiccator eingedunstet, es hinterblieb dabei eine rote Schmiere, welche sich als stickstofffrei er-

wies. Durch Krystallisieren oder Fällen liess sich aus derselben kein Produkt gewinnen, der Versuch musste daher aufgegeben werden.

Das p-toluolsulfinsaure Diazophenyl zeigt das Verhalten einer wahren Diazoverbindung. Man erhält durch Kuppeln mit Phenolen oder Aminen die betreffenden bekannten Azofarbstoffe. Wenn man die Hantzsche Annahme der Syn- und Anti-Diazoverbindungen gelten lassen will, würde man den Körper wohl zu den letzteren zu rechnen haben. Zur Bildung eines Azofarbstoffes ist erst eine Spaltung in die Radikale der p-Toluolsulfinsäure und des Diazobenzols durch eine Base oder eine Säure nötig. Versetzt man das p-toluolsulfinsaure Diazophenyl, gelöst in Alkohol, mit einem Phenol, z. B. Naphtol, so tritt die Farbstoffbildung nicht sofort ein, sondern erst nach einigen Minuten oder nach Zusatz von Säure oder Alkali.

Reduktion des p-toluolsulfinsauren Diazophenyls.

Reduziert man das p-toluolsulfinsaure Diazophenyl in alkoholischer Lösung mittels Eisessig und Zinkstaub, so erhält man das von Hälssig aus Phenylhydrazin und p-Toluolsulfonchlorid dargestellte Phenyl-p-toluolsulfazid, von der Formel:

$$C_6H_4 \begin{cases} CH_3 \\ SO_2\,NH\,.\,NH\,C_6H_5 \end{cases}$$

Der Schmelzpunkt liegt bei 156 °.

0,1981 gr Substanz lieferten bei 22 ° C und 754 mm Druck 18,2 ccm N, entspricht 10,78 % N.

Berechnet für obige Formel 10,68 %.

Denselben Körper erhält man durch Einleiten von schwefliger Säure in die alkoholische Lösung des p-toluolsulfinsauren Diazophenyls.

Durch vorsichtige Oxydation des Phenyl-p-toluolsulfazids, gelöst in ca. 50 ° warmem Alkohol, mit gelbem Quecksilberoxyd, kann man das p-toluolsulfinsaure Diazophenyl wieder gewinnen. Kocht man das Reduktionsprodukt mit Salzsäure, dampft ab und nimmt mit Wasser auf, so reduziert diese Lösung ammoniakalische Silber- und Fehlingsche Lösung; es hat sich also salzsaures Phenylhydrazin gebildet.

Lässt man auf eine Lösung von p-toluolsulfinsaurem Diazophenyl in Alkohol Anilin einwirken, und zwar wurde auf 1 Molekül des Diazokörpers 2 Moleküle Anilin gerechnet, so könnte man, da ersterer durch Basen zerlegt wird, eine Spaltung in Diazoamidobenzol und p-Toluolsulfinsäure erwarten, die letztere würde sich dann mit dem freien Molekül Anilin zu p-toluolsulfinsaurem Anilin verbinden. Führt man den Versuch aber aus, so scheiden sich nach einiger Zeit weisse Krystalle aus der Lösung ab, die bei 198 ° schmelzen, unter gleichzeitiger Zersetzung. In Alkohol, Aether, Benzol ist der Körper ziemlich schwer löslich, in Wasser unlöslich. Die Analysen ergaben folgende Resultate:

I. 0,1654 gr Substanz lieferten bei 17 ° C und 762 mm Druck 10,1 ccm N, entspricht 7,07 % N.

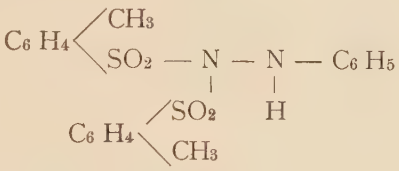
II. 0,2844 gr Substanz lieferten bei 16 ° C und 759 mm Druck 17,5 ccm N, entspricht 7,03 % N.

III. 0,1856 gr Substanz gaben
0,3927 gr CO_2 = 57,71 % C
0,0805 gr H_2O = 4,82 % H

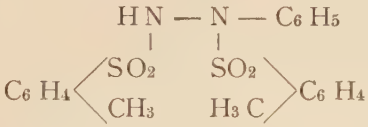
IV. 0,3617 gr Substanz gaben
0,7337 gr CO_2 = 57,58 % C
0,1587 gr H_2O = 4,87 % H

V. 0,2310 gr Substanz lieferten 0,2608 gr $BaSO_4$ entspricht 15,51 % S.

Nach diesen gefundenen Analysenwerten ergiebt sich die allgemeine Formel des Körpers $C_{20}H_{20}N_2S_2O_4$. Wie man aus dem später zu beschreibenden Verhalten gegen Alkalien schliessen kann, lässt er sich vielleicht auffassen als ein Additionsprodukt von p-Toluolsulfinsäure an p-toluolsulfinsaures Diazophenyl unter Aufhebung der doppelten Bindung. Für die Konstitutionsformel liegen daher folgende zwei Möglichkeiten vor:



oder, und dies ist vielleicht richtiger, die symmetrische Form



Berechnet für $C_{20}H_{20}N_2S_2O_4$

		gefunden	
N =	6,73 %	7,07; 7,03 %	
C =	57,69 %	57,71; 57,58 %	
H =	4,80 %	4,82; 4,87 %	
S =	15,38 %		15,51 %.

Es scheint also die Verwandtschaft des Anilins zur Diazoverbindung grösser zu sein, als diejenige der p-Toluolsulfinsäure zu derselben. Das p-toluolsulfinsaure Diazophenyl wird daher durch Anilin zunächst gespalten in die Radikale des Diazobenzols und der p-Toluolsulfinsäure. Ein frei gewordenes Wasserstoffatom des Anilins verbindet sich mit dem Sulfinsäurerest zu p-Toluolsulfinsäure. Letztere lagert sich nun aber nicht an Anilin, sondern an ein Molekül p-toluolsulfinsaures Diazophenyl an, welche Verbindung als

in Alkohol schwer löslich ausfällt. Es ist möglich, dass die Bildung des gefundenen Körpers nur dem Umstande zuzuschreiben ist, dass er in Alkohol sehr viel schwerer löslich ist als p-toluolsulfinsaures Anilin. Demnach würde der Prozess nach folgender Gleichung verlaufen sein:

$$2\,C_6H_4CH_3SO_2N\,.\,NC_6H_5 + C_6H_5NH_2 = C_6H_5N_2NHC_6H_5 + C_6H_5NHSO_2C_6H_4CH_3\,.\,NSO_2C_6H_4CH_3.$$

Um der Gleichung zu genügen, könnte als Nebenprodukt des Additionskörpers entweder Diazoamidobenzol oder Amidoazobenzol entstehen, je nachdem ein Wasserstoffatom des Kerns oder der Amidgruppe aus dem Anilin frei geworden ist. Versetzt man die vom Körper abfiltrierte Lösung mit Säuren, so tritt Rotfärbung ein, die auf Zugabe von Alkalien in Gelb umschlägt. Dieses Verhalten deutet darauf hin, dass Amidoazobenzol nebenbei entstanden ist. Erhitzt man das Filtrat mit Salzsäure auf dem Wasserbade, so scheiden sich stahlblaue Nadeln von salzsaurem Amidoazobenzol ab. Durch Umlagerung von Diazoamidobenzol kann letzteres nicht entstanden sein, da kein freies Anilin mehr zugegen war. Es wurde nun zu einer alkoholischen Lösung von p-toluolsulfinsaurem Diazophenyl an Stelle des Anilins Dimethylanilin gegeben, bei dem kein verfügbares Amidwasserstoffatom vorhanden ist. Zunächst erhält man hierbei dasselbe Additionsprodukt, wie bei dem ersten Versuche — N gefunden 7,13 % —. Auf Zusatz von Säuren zeigt die abfiltrierte Lösung eine rote Farbe und auf Zusatz von Natronlauge erhält man das bekannte Buttergelb. Hiermit dürfte zur Genüge bewiesen sein, dass bei dem Prozess ein Wasserstoffatom aus dem Kern des Anilins in Reaktion getreten sein muss. Den Körper aus seinen Komponenten direkt zu erhalten, ist nicht gelungen, trotzdem viele Ver-

suche und unter den verschiedensten Bedingungen, in verschiedenen Lösungsmitteln und auch bei verschiedenen Temperaturen angestellt wurden. Es ist dies um so merkwürdiger, als Hantzsch wenige Monate nach meiner ersten Beobachtung einen analogen Körper erhalten hat, durch einfaches Eintragen von benzolsulfinsaurem Diazophenyl in eine Lösung von Benzolsulfinsäure, wobei die Lösung vollkommen farblos wird. Andrerseits aber lässt sich, wie ich durch mehrere Versuche dargethan habe, der von Hantzsch angegebene Körper nicht auf dem von mir beschriebenen Wege, aus benzolsulfinsaurem Diazophenyl und Anilin gewinnen.

Das Additionsprodukt möge den Namen »Di-p-Tolylsulfon-Phenylhydrazin« erhalten. Beim Erhitzen auf dem Platinbleche explodiert dasselbe nicht. Gegen Säuren ist es auch in der Wärme sehr beständig, durch wässrige Alkalien, schneller noch durch alkoholisches Ammoniak, aber wird es glatt in seine Komponenten gespalten. Beim Erwärmen mit Natronlauge tritt natürlich infolge der vorhergegangenen Spaltung Zersetzung ein. Die Ausbeute an dem Di-p-Tolylsulfon-Phenylhydrazin ist nicht quantitativ, es findet sich vielmehr noch unverändertes p-toluolsulfinsaures Diazophenyl in der Lösung.

Es wurde nun versucht, ob sich das Imidwasserstoffatom vielleicht ersetzen oder in irgend einer anderen Weise ein charakteristisches Produkt erhalten liesse. Zunächst wurde der Körper mit Essigsäureanhydrid erwärmt, er blieb aber unverändert. Ferner wurde mit Acetylchlorid eingeschlossen und 2 Stunden auf 100 ° erhitzt; der Körper blieb ebenfalls unverändert. Ebenso beständig zeigte er sich gegen Formaldehyd und Salzsäure, Eisessig und Natriumnitrit und gegen Benzoylchlorid. Mit Acetyl- und Benzoyl-

chlorid konnte auch in Pyridinlösung kein Resultat erzielt werden.

Versetzt man das Di-p-Tolylsulfon-Phenylhydrazin mit Phenylhydrazin, so wird es zunächst unverändert aufgelöst. Nach einiger Zeit tritt eine lebhafte Gasentwickelung ein und der Inhalt des Kölbchens erstarrt zu einem Krystallbrei. Es muss durch Phenylhydrazin, als starke Base, eine Spaltung in p-Toluolsulfinsäure und p-toluolsulfinsaures Diazophenyl bewirkt werden. Erstere würde sich mit freiem Phenylhydrazin zu p-toluolsulfinsaurem Phenylhydrazin vereinigen und letzteres würde in der später zu beschreibenden Weise reduziert werden. Es müsste demnach sowohl p-toluolsulfinsaures Phenylhydrazin, als auch Phenyl-p-toluolsulfazid entstanden sein. Untersucht man aber die Krystalle, so findet man, dass sie nur aus dem erst genannten Salze bestehen. Aus Phenyl-p-toluolsulfazid und Phenylhydrazin erhält man, wie ein Kontrollversuch zeigte, kein p-toluolsulfinsaures Phenylhydrazin, sondern einen weissen Körper, der bei 174° schmilzt, den zu untersuchen aber nicht in den Rahmen dieser Arbeit gehört. Man muss daher im obigen Falle, in dem das Phenyl-p-toluolsulfazid in statu nascendi auftritt, eine andere Wirkung des Phenylhydrazins annehmen.

Das Di-p-Tolylsulfon-Phenylhydrazin entsteht ferner, wenn man das p-toluolsulfinsaure Diazophenyl an Stelle des Anilins mit Methylanilin, Dimethylanilin, den beiden Toluidinen, Chinolin oder Pyridin versetzt, wie aus dem Schmelzpunkt und den jedesmal vorgenommenen Stickstoffbestimmungen ersichtlich war. Es ist dies auch leicht erklärlich. Die genannten Agentien sind alle Basen, wenn auch nur schwache, sie genügen jedoch, um aus dem p-toluolsulfinsaurem Diazophenyl p-Toluolsulfinsäure ab-

zuspalten und sind andrerseits nicht stark genug, um das entstandene Di-p-Tolylsulfon-Phenylhydrazin zu zerlegen, wie es der Fall ist, wenn die Spaltung des Diazokörpers durch alkoholisches Ammoniak bewirkt wird. Hierbei kann natürlich kein Di-p-Tolylsulfon-Phenylhydrazin entstehen.

Um das Additionsprodukt synthetisch darzustellen, wurde Phenylhydrazin-Natrium nach Michaelis Vorschrift (B. 19, 2448) bereitet und mit p-Toluolsulfonchlorid in Reaktion gebracht. Michaelis giebt für Phenylhydrazin-Natrium die Formel

$$C_6H_5NNaNH_2$$

an und nicht

$$C_6H_5NH \cdot NHNa.$$

Man konnte daher erwarten, da an der Richtigkeit der Formel nach den angeführten Beweisen nicht zu zweifeln ist, das Salz werde mit dem p-Toluolsulfonchlorid nach folgender Gleichung reagieren:

$$C_6H_5NNaNH_2 + C_6H_4\begin{cases}CH_3\\SO_2Cl\end{cases} = C_6H_5N(SO_2C_6H_4CH_3)-NH_2 + NaCl$$

In diesem Körper hätte sich dann bei nochmaliger Reaktion mit Sulfonchlorid vielleicht ein Wasserstoffatom der Amidgruppe durch einen Säurerest ersetzen lassen und man wäre auf diese Weise zu dem Di-p-Toluolsulfon-Phenylhydrazin gelangt. Die Annahme erwies sich jedoch leider als irrig, es resultierte nämlich bei dem Versuche nur das Phenyl-p-toluolsulfazid. Man muss daher annehmen, dass bei der Reaktion ein Amidwasserstoffatom des Phenylhydrazin-Natriums an Stelle des Natriums gewandert ist,

dass also momentan die Verbindung $C_6H_5NHNHNa$ entstanden ist und diese dann mit p-Toluolsulfonchlorid in der bekannten Weise, wie freies Phenylhydrazin reagiert hat.

Wegen der grossen Beständigkeit des Di-p-Tolylsulfon-Phenylhydrazins lässt sich über seine eigentliche Konstitution nichts sagen. Dasselbe als ein p-toluolsulfinsaures Salz des p-toluolsulfinsauren Diazophenyls aufzufassen, dürfte nicht ganz richtig sein. Es spricht allerdings die glatte Spaltbarkeit durch Alkalien für diese Annahme, dagegen spricht aber wohl vor allem der Umstand, dass es sich aus seinen Komponenten nicht darstellen lässt und ferner seine Beständigkeit gegen die angegebenen organischen Agentien.

Löst man p-toluolsulfinsaures Diazophenyl in Aether und giebt Phenylhydrazin zu, so bemerkt man nach einiger Zeit eine heftige Gasentwickelung, dann erstarrt die ganze Masse zu einem Krystallbrei. Das entweichende Gas erkennt man als Stickstoff, die Krystalle als Phenyl-p-toluolsulfazid. Phenylhydrazin reagiert also in anderer Weise, wie Anilin, es wirkt nur reduzierend. Als Nebenprodukt entsteht Benzol, wie man sich leicht überzeugen kann, wenn man destilliert und die bei 80° übergehenden Tropfen auffängt.

B. Einwirkung von o- und p-Diazotoluolchlorid auf p-Toluolsulfinsäure: p-toluolsulfinsaures Diazotolyl.

Fügt man zu einer Lösung von Diazo-o-Toluolchlorid die auf 1 Molekül berechnete Menge p-Toluolsulfinsäure, so erhält man einen gelben Körper, der nach dem Umkrystallisieren aus Aether bei 95—96° schmilzt unter Zersetzung. Das p-toluolsulfinsaure Diazo-o-Tolyl ist sehr wenig beständig, die Krystalle zersetzen sich schon nach einigen

Tagen. Die Analysen des exsiccatortrockenen Körpers lieferten folgende Resultate:

I. 0,1736 gr Substanz lieferten bei 16° C und 761 mm Druck
15,7 ccm N, entspricht 10,51% N.

II. 0,1461 gr Substanz lieferten bei 14,5° C und 750 mm Druck
13,4 ccm N, entspricht 10,56% N.

III. 0,1846 gr Substanz gaben
0,4164 gr CO_2 = 61,51% C
0,0928 gr H_2O = 5,59% H

IV. 0,1917 gr Substanz gaben
0,4311 gr CO_2 = 61,31% C
0,0950 gr H_2O = 5,50% H

Berechnet für $C_6H_4\begin{cases}CH_3\\SO_2N\end{cases}NC_6H_4CH_3$

N = 10,22	gefunden 10,51;	10,56%
C = 61,31		61,51; 61,31%
H = 5,11		5,59; 5,50%

Das p-toluolsulfinsaure Diazo-p-Tolyl krystallisiert ebenfalls in gelben Nadeln vom Schmelzpunkt 98°. Dieser Körper ist viel beständiger als der vorige. Beim Erhitzen verpuffen beide Salze.

I. 0,2102 gr Substanz lieferten bei 12,5° C und 764 mm Druck
18,4 ccm N, entspricht 10,39% N.

II. 0,2025 gr Substanz gaben
0,4562 gr CO_2 = 61,44% C
0,0990 gr H_2O = 5,48% H

Berechnet N = 10,22	gefunden	10,39%
C = 61,31		61,44%
H = 5,11		5,48%

C. Einwirkung von p-Toluolsulfinsäure auf m-Diazoxylolchlorid: p-toluolsulfinsaures m-Diazoxylyl.

Das p-toluolsulfinsaure m-Diazoxylyl wird auf dieselbe Weise erhalten, wie die vorigen Verbindungen, durch Eintragen einer Lösung von p-Toluolsulfinsäure in Soda in die salzsaure Lösung des m-Diazoxylolchlorids. Es scheidet sich ein öliges Produkt ab. Nach einiger Zeit erstarrt dasselbe zu einer harten krystallinischen Masse. Durch Umkrystallisieren aus Aether erhält man gelbe Krystalle, die bei 85 ° unter Zersetzung schmelzen.

I. 0,2196 gr Substanz lieferten bei 13° C und 758 mm Druck 18,4 ccm N, entspricht 9,83 % N.

II. 0,2397 gr Substanz gaben
0,5519 gr CO_2 = 62,79 % C
0,1288 gr H_2O = 5,97 % H

Berechnet für $C_6H_4 \begin{cases} CH_3 \\ SO_2N=NC_6H_3(CH_3)_2 \end{cases}$

N =	9,72	gefunden 9,83 %	
C =	62,50		62,79 %
H =	5,55		5,97 %

Weder die p-toluolsulfinsauren Diazotolyle, noch das p-toluolsulfinsaure m-Diazoxylyl geben mit Anilin ein Additionsprodukt, auch nicht mit den entsprechenden Toluidinen beziehentlich m-Xylidin.

D. Einwirkung von p-Toluolsulfinsäure auf pseudo-Diazocumolchlorid: p-toluolsulfinsaures pseudo-Diazocumyl.

Nach mehrmaligem Umkrystallisieren aus Alkohol oder Aether erhält man das p-toluolsulfinsaure pseudo-Diazocumyl

in glänzenden goldgelben Blättchen vom Schmelzpunkt 110°. Die Analysen ergaben folgende Werte:

I. 0,1789 gr Substanz lieferten bei 13° C und 754 mm Druck 14,8 ccm N, entspricht 9,53 % N.

II. 0,1584 gr Substanz gaben
0,3704 gr CO_2 = 63,60 % C
0,0899 gr H_2O = 6,31 % H

Berechnet für $C_6H_4\begin{cases}CH_3\\ SO_2N=NC_6H_2(CH_3)_3\end{cases}$

N =	9,27	gefunden 9,53 %
C =	63,57	63,60 %
H =	5,96	6,31 %

Der Körper ist sehr leicht zersetzlich.

E. Einwirkung von o-, m- und p-Nitrodiazobenzolchlorid auf p-Toluolsulfinsäure: p-toluolsulfinsaures Nitro-diazophenyl.

Durch Diazotieren von o-Nitranilin und Zugeben von p-Toluolsulfinsäure erhält man das p-toluolsulfinsaure-o-Nitro-diazophenyl als einen gelben Körper, der nach dem Umkrystallisieren aus heissem Alkohol bei 90° unter Zersetzung schmilzt.

I. 0,1884 gr Substanz lieferten bei 13° C und 755 mm Druck 22,8 ccm N, entspricht 14,07 % N

II. 0,2082 gr Substanz gaben
0,3803 gr CO_2 = 51,14 % C
0,0800 gr H_2O = 4,38 % H.

Berechnet für $C_6H_4\begin{cases}CH_3\\ SO_2N=NC_6H_4NO_2\end{cases}$

N =	13,78	gefunden 14,07 %
C =	51,15	51,14 %
H =	3,60	4,38 %

p-toluolsulfinsaures-m-Nitro-diazophenyl ist ebenfalls ein gelber Körper, der in Nadeln krystallisiert und bei 113 ° unter Zersetzung schmilzt.

0,1850 gr Substanz lieferten bei 12° C und 759 mm Druck 22,1 ccm N, entspricht 14,09 % N.

p-toluolsulfinsaures-p-Nitro-diazophenyl erhält man nach dem Umkrystallisieren aus kochendem Alkohol oder Eisessig als einen mikrokrystallinischen rot gefärbten Körper vom Schmelzpunkt 137 °.

0,1674 gr Substanz lieferten bei 12° C und 742 mm Druck 20,4 ccm N, entspricht 14,06 % N.

Fügt man das pulverisierte p-toluolsulfinsaure-p-Nitro-diazophenyl zu einer Lösung von Zinnchlorür in Eisessig, so tritt unter Gelbfärbung Lösung ein. Dabei macht sich ein höchst widerwärtiger Geruch bemerkbar. Auf Zusatz von Wasser erhält man einen weissen Niederschlag. Es scheint demnach Reduktion eingetreten zu sein, doch ist es nicht gelungen das Zinn vollständig zu entfernen, vermutlich hat sich ein beständigeres Zinndoppelsalz gebildet. Der Versuch musste daher aufgegeben werden. Durch Einleiten von schwefliger Säure in die alkoholische Lösung des Diazosalzes konnte auch kein Reduktionsprodukt erhalten werden, der Körper blieb vielmehr unverändert. Es wurde erwartet, dass sich einerseits je ein Wasserstoffatom an die beiden Stickstoffatome anlagern würde, unter Bildung eines Sulfazides, andrerseits aber die Nitrogruppe sich zu einer Amidogruppe reduzieren liesse. Das entstandene Produkt hätte sich dann vielleicht wieder diazotieren lassen und man wäre auf diese Weise zu einer Reihe neuer Körper gelangt.

II. Einwirkung von p-Toluolsulfinsäure auf Amido-Diazo-diphenyl: salzsaures Amido-p-toluolsulfinsaures-Diazo-diphenyl.

10 gr Benzidin wurden nach Täubners Vorschrift (B. 27. II. 2628) einseitig diazotiert und zu 1 Molekül des gebildeten salzsauren Amido-Diazo-diphenylchlorids 1 Molekül p-Toluolsulfinsäure gegeben, wobei die Ausbeute an Amido-Diazo-diphenyl zu 80 % angenommen wurde. Es entsteht ein dunkelroter Niederschlag. Derselbe ist gut löslich in Eisessig und Essigester, sehr leicht löslich in Pyridin, sehr schwer löslich dagegen in Alkohol, Aether und Benzol, unlöslich in Aceton. Aus Essigester erhält man ein rotes Pulver vom Schmelzpunkt 147°. Wie eine qualitative Untersuchung zeigte, ist die Substanz chlorhaltig, es ist also, wie zu erwarten war, die Salzsäure des salzsauren Amido-Diazo-diphenyls nicht durch p-Toluolsulfinsäure ersetzt worden. Der gebildete Körper ist demnach salzsaures Amido-p-toluolsulfinsaures-Diazo-diphenyl, wie durch die Analysen bestätigt wird.

I. 0,1331 gr Substanz lieferten bei 11° C und 751 mm Druck 11,5 ccm N, entspricht 10,15 % N.

II. 0,1550 gr Substanz gaben

0,0910 gr $BaSO_4$ = 8,33 % S

Berechnet für $C_6H_4NH_2HCl$ | $C_6H_4N=NSO_2$ > C_6H_4 (CH_3)

N = 10,84 gefunden 10,15 %

S = 8,27 8,33 %

Der Körper verpufft nur schwach beim Erhitzen auf dem Platinblech.

III. Einwirkung von p-Toluolsulfinsäure auf Diazo-diphenylchlorid: p-toluolsulfinsaures Diazo-diphenyl.

Diazotiert man Benzidin beiderseitig und giebt zu dem entstandenen Diazo-diphenylchlorid 2 Moleküle p-Toluolsulfinsäure, so erhält man einen gelben Körper, der bei 145° unter Zersetzung schmilzt. Das p-toluolsulfinsaure Diazo-diphenyl

$$C_6H_4N{=}NSO_2CH_3C_6H_4$$
$$|$$
$$C_6H_4N{=}NSO_2CH_3C_6H_4$$

ist in allen organischen Solventien unlöslich, es war daher unmöglich, zuverlässige Analysenwerte anzugeben, doch lässt die völlige Abwesenheit von Chlor darauf schliessen, dass 2 Moleküle p-Toluolsulfinsäure eingetreten sind. Gegen konz. Salzsäure ist der Körper ziemlich beständig, erst nach längerem Erhitzen tritt Zersetzung ein. In konz. Schwefelsäure löst er sich auf, fällt aber beim Verdünnen mit Wasser nicht wieder aus. Das p-toluolsulfinsaure Diazo-diphenyl zersetzt sich schnell und explodiert beim Erhitzen auf dem Platinblech heftig mit scharfem Knall.

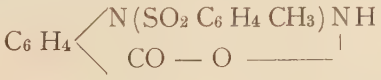
IV. Einwirkung von p-Toluolsulfinsäure auf Diazochloride von Amidosäuren.

A. Einwirkung von p-Toluolsulfinsäure auf o-Diazobenzoësäure.

15 gr Anthranilsäure wurden in 27 gr Salzsäure (s = 1,19) gelöst unter gehöriger Verdünnung mit Wasser und dann mit Eis gekühlt. Als die Temperatur nur noch 1° betrug,

wurden 7,7 gr Natriumnitrit in wässriger Lösung zugegeben. In die gebildete Lösung der o-Diazobenzoësäure wurden nun, nach Zusatz von essigsaurem Natron, 17 gr p-Toluolsulfinsäure, in Soda gelöst, eingetragen. Es schied sich ein graugelb gefärbter Körper ab. Derselbe ist in heissem Alkohol, Eisessig oder Aceton ziemlich leicht löslich und krystallisiert daraus in weissen Nädelchen vom Smp. 202°. Dieser hohe Schmelzpunkt, die weisse Farbe des Körpers, sowie der Umstand, dass er beim Erhitzen ohne Verpuffung, sondern ganz ruhig verbrennt, lassen schliessen, dass keine Diazoverbindung entstanden ist. Der Versuch wurde daher wiederholt und zwar die Anthranilsäure nach Hantzschs Vorschrift (B. 29. 1535) diazotiert. Zu dem gebildeten Semichlorid wurde die p-Toluolsulfinsäure gegeben. Es fiel nur langsam ein hellgelb gefärbter Körper aus, der nach dem Umkrystallisieren aus Alkohol oder Eisessig in weissen Nadeln, die den Schmelzpunkt 199° zeigten, erhalten wurde. Die Versuche wurden nun bei verschiedenen Temperaturen von neuem angestellt, es resultierte jedoch stets derselbe Körper.

Fast zu gleicher Zeit erhielt Hantzsch (B. 30. 2558) aus p-Toluolsulfinsäure und o-Diazobenzoësäure einen Körper, der bei 160° schmelzen soll. Er giebt als einzige Analyse eine Schwefelbestimmung an, die auf eine Formel



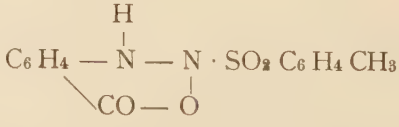
stimmt. Ich habe nun genau nach Hantzschs Vorschrift gearbeitet, habe auch, wie schon erwähnt, unter verschiedenen Bedingungen die p-Toluolsulfinsäure mit o-Diazobenzoësäure in Reaktion gebracht, bin aber nie zu dem von Hantzsch beschriebenen Körper gelangt. Es ist mir daher unbegreif-

lich, wie Hantzsch seine »o-Diazobenzoë-p-Toluolsulfinsäure« erhalten hat.

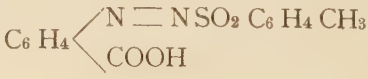
Versetzt man das erhaltene Produkt mit Natronlauge, so tritt unter Gelbfärbung Lösung ein, bald bemerkt man aber auch eine Gasentwickelung. Dann scheidet sich ein schwach rötlich gefärbtes Salz aus, welches in Wasser leicht löslich ist und sich durch seine Eisenchlorid- und Bromreaktion als p-toluolsulfinsaures Natron zu erkennen giebt. Dasselbe Verhalten zeigt der Körper gegen alkoholisches Ammoniak. Er löst sich auch hierin unter Gasentwickelung auf. Nach einiger Zeit wird die Lösung rot und man kann mit Aether reichlich p-toluolsulfinsaures Ammoniak ausfällen. Die erwartete o-Diazobenzoësäure-p-Toluolsulfinsäure lässt sich dagegen nicht isolieren. Die Abspaltung von p-Toluolsulfinsäure durch Alkalien legt die Vermutung nahe, dass hier wiederum ein Additionsprodukt von p-Toluolsulfinsäure an o-Diazobenzoësäure-p-Toluolsulfinsäure vorliegt, ähnlich dem aus p-toluolsulfinsaurem Diazophenyl und Anilin und dem aus m-Diazobenzoësäure-p-Toluolsulfinsäure und p-Toluolsulfinsäure erhaltenen.

Hantzsch behauptet, der von ihm dargestellte Körper könne die Formel

nicht haben, da er in diesem Falle ein gefärbtes Alkalisalz bilden müsse. Er giebt ihm vielmehr die Formel



In dem von mir erhaltenen Körper kann der Komplex



wohl enthalten sein, da sich ein gelbes, wenn auch unbeständiges und nicht isolierbares Alkalisalz bildet. Ich glaube behaupten zu können, entgegen Hantzschs Ansicht, die Diazoanthranilsäure bildet mit p-Toluolsulfinsäure eine gefärbte Verbindung, genau wie die m-Diazobenzoësäure, doch ist diese Verbindung eben sehr wenig beständig, sie geht daher durch Addition mit einem weiteren Molekül p-Toluolsulfinsäure in eine stabile Verbindung über, wie man ja aus m-Diazobenzoësäure-p-Toluolsulfinsäure und p-Toluolsulfinsäure eben solch eine hochschmelzende weisse Verbindung erhält. Zu dieser Annahme berechtigt mich vielleicht auch die ursprünglich schwach gelbe Farbe des aus dem Reaktionsgemisch erhaltenen Körpers. Jedenfalls muss man eine Umlagerung des von Hantzsch beschriebenen Körpers in die reine Diazoformel annehmen, um zu dem von mir geschilderten Produkt zu gelangen.

Die Analysen ergaben folgende Resultate.

I. 0,1720 gr Substanz lieferten bei 12° C und 743,5 mm Druck 9,9 ccm N, entspricht 6,66% N.

II. 0,2079 gr Substanz lieferten bei 12° C und 745 mm Druck 12 ccm N, entspricht 6,68% N.

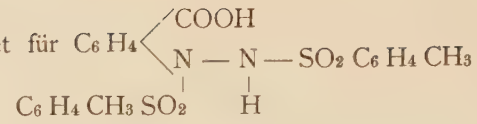
III. 0,1914 gr Substanz lieferten bei 13° C und 754 mm Druck 10,6 ccm N, entspricht 6,46% N.

IV. 0,1770 gr Substanz gaben
0,3611 gr CO_2 = 55,63% C
0,0718 gr H_2O = 4,50% H

V. 0,1773 gr Substanz gaben
0,3616 gr CO_2 = 55,62% C
0,0698 gr H_2O = 4,37% H

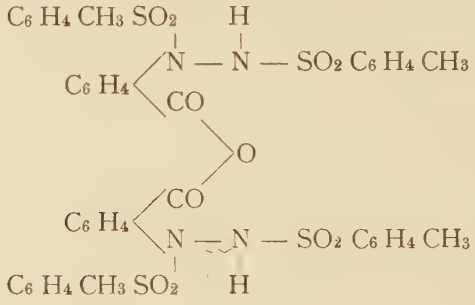
VI. 0,2208 gr Substanz lieferten 0,2125 gr $BaSO_4$ = 13,21% S.

VII. 0,2582 gr Substanz lieferten 0,2553 gr $BaSO_4$ = 13,47% S.

Berechnet für 

N = 6,09 gefunden 6,66; 6,68; 6,46%
C = 54,78 gefunden 55,63; 55,62%
H = 4,35 4,50; 4,37%
S = 13,91 13,21; 13,47%

Vielleicht sind auch 2 Moleküle dieses Körpers zusammengetreten unter Austritt von Wasser. Man würde dann folgende Formel erhalten:

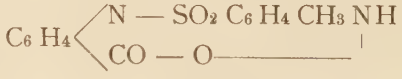


Berechnet für diese Formel

N = 6,20 gefunden 6,66; 6,68; 6,46%
C = 55,87 55,63; 55,62%
H = 4,21 4,50; 4,37%
S = 14,19 13,21; 13,47%

Mehrere ausgeführte Molekulargewichtsbestimmungen ergaben leider keine brauchbaren Resultate.

Ein Körper von der Form



kann, abgesehen von seinem Verhalten gegen Alkalien, wegen seines viel zu niedrig gefundenen Stickstoffgehaltes

und seines viel zu hoch gefundenen Schwefelgehaltes nicht vorliegen. Für einen Körper dieser Formel würden sich folgende Werte ergeben:

N =	9,21	gefunden 6,66; 6,68; 6,46%
C =	55,26	55,63; 55,62%
H =	3,94	4,50; 4,37%
S =	10,52	13,21; 13,47%

B. Einwirkung von p-Toluolsulfinsäure auf m-Diazobenzoësäure.

Es wurde zu einer Lösung des Chlorides der m-Diazobenzoësäure die entsprechende Menge p-Toluolsulfinsäure gegeben. Hierbei scheidet sich ein gelber Niederschlag ab, dessen Bildung im Filtrat weiter zu beobachten ist. Der Körper ist leicht löslich in heissem Alkohol oder Aether, schwer löslich in kaltem Alkohol, unlöslich in Benzol. Die gelben Krystalle schmelzen unter Zersetzung bei 134°. Die m-Diazobenzoësäure-p-Toluolsulfinsäure ist in Alkalien löslich, beim vorsichtigen Ansäuern fällt sie unverändert wieder aus. Gegen Säuren, selbst gegen konz. Salpetersäure und konz. Schwefelsäure ist die Verbindung in der Kälte sehr beständig, sie konnte aus der Lösung in letzterer durch Verdünnen mit Wasser unverändert wieder erhalten werden.

Die Analysen lieferten folgende Resultate:

I 0,2045 gr Substanz lieferten bei 12° C und 743 mm Druck 16,8 ccm N, entspricht 9,50 % N.

II. 0,2079 gr Substanz gaben:

0,4225 gr CO_2 = 55,42 % C

0,0764 gr H_2O = 4,07 % H.

Berechnet für $C_6H_4\langle^{N=NSO_2}_{COOH\ CH_3}\rangle C_6H_4$

N =	9,21	gefunden 9,50 %
C =	55,21	55,42 %
H =	3,95	4,07 %.

Löst man den Körper in Aether und leitet Ammoniakgas ein, so scheidet sich in kurzer Zeit ein gelber Niederschlag aus, Smp 127 °. In Wasser ist dieser Körper leicht löslich, die Lösung reagiert neutral; beim Kochen mit Natronlauge entweicht Ammoniak.

0,1625 gr Substanz lieferten bei 12 ° C und 743 mm Druck 18,7 ccm N, entspricht 13,34 % N.

Es ist also, wie zu erwarten war, ein Ammonsalz der m-Diazobenzoësäure-p-Toluolsulfinsäure entstanden.

Berechnet für $C_6H_4\langle^{N=NSO_2}_{COONH_4\ CH_3}\rangle C_6H_4$

N = 13,08 gefunden 13,34 %.

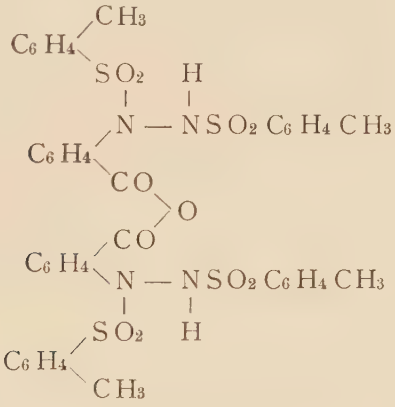
Aus dem Ammonsalz lassen sich verschiedene Metallsalze darstellen. Man erhält ein weisses Silbersalz, ein weisses Bleisalz, ein hellgrünes Kupfersalz und ein gelbes Platinsalz der Säure. Giebt man p-Toluolsulfinsäure zu einer alkoholischen Lösung von m-Diazobenzoësäure-p-Toluolsulfinsäure und zwar muss man, wie es scheint, einen bedeutenden Überschuss von Sulfinsäure geben, so erhält man nach längerem Stehen einen weissen Körper, der bei 213 ° schmilzt. In Natronlauge ist er mit gelber Farbe löslich und durch Säuren m-Diazobenzoësäure-p-Toluolsulfinsäure wieder fällbar. Andrerseits lässt sich auch die

abgespaltene p - Toluolsulfinsäure nachweisen. Es lässt sich also aus m - Diazobenzoësäure - p - Toluolsulfinsäure und p - Toluolsulfinsäure durch direkte Addition ein analoger Körper darstellen, wie er aus Diazo - Anthranilsäure und p - Toluolsulfinsäure erhalten wurde.

I. 0,1622 gr Substanz lieferten bei 20° C und 756 mm Druck 9,1 ccm N, entspricht 6,35 % N.

II. 0,1698 gr Substanz lieferten bei 21° C und 756 mm Druck 9,7 ccm N, entspricht 6,43 % N.

Berechnet für



N = 6,20, gefunden 6,35, 6,43 %.

Schneller als aus der freien m - Diazobenzoësäure-p - Toluolsulfinsäure erhält man den Additionskörper aus dem Ammonsalz und p - Toluolsulfinsäure, vermutlich, weil durch letztere das Salz gespalten wird und m-Diazobenzoësäure in diesem Falle in statu nascendi auftritt. Es scheint überhaupt, als ob sich derselbe schon beim Zugeben von p - Toluolsulfinsäure zu der Lösung der m - Diazobenzoësäure als Nebenprodukt bilde, es blieb wenigstens beim zweiten Male Umkrystallisieren der gelben m - Diazobenzoësäure-

p-Toluolsulfinsäure aus Aether ein in Aether unlöslicher Rückstand von weisser Farbe, der ebenfalls einen so hohen Schmelzpunkt besass und dasselbe Verhalten gegen Natronlauge zeigte.

V. Einwirkung von p-Toluolsulfinsäure auf Diazochloride von α- und β-Naphtylamin: p-toluolsulfinsaures Diazonaphtyl.

α-Naphtylamin wurde nach Marquardts Vorschrift (J. p. Ch. 52) diazotiert und mit p-Toluolsulfinsäure versetzt. Es schied sich ein gelbrot gefärbter Körper in Schmieren aus, die bald erstarrten und durch innere Farbstoffbildung eine braune Farbe annahmen. Dieselben wurden zerrieben und mit Benzol oder Ligroin gewaschen. Es hinterblieb dabei ein rötlich gefärbter Körper, der nach dem Umkrystallisieren aus Alkohol, noch besser aus Benzol, in glänzenden langen Blättchen, die bei 113° schmolzen, erhalten wurde.

I. 0,1996 gr Substanz lieferten bei 11° C und 770 mm Druck 15,5 ccm N, entspricht 9,35% N.

II. 0,1533 gr Substanz gaben:

0,3710 gr CO_2 = 66,01% C

0,0679 gr H_2O = 4,92% H

Berechnet für $C_{10}H_7N = N \cdot SO_2C_6H_4CH_3$

N =	9,03	gefunden 9,35%
C =	65,80	66,01%
H =	4,51	4,92%

Diazotiert man β-Naphtylamin und giebt die berechnete Menge p-Toluolsulfinsäure zu, so erhält man das p-toluolsulfinsaure-β-Diazonaphtyl nach dem Aussalzen mit Natrium-

acetat als einen gelben krystallinischen Niederschlag. Aus Alkohol krystallisiert er in Nadeln vom Schmelzpunkt 123 °. Der Körper explodiert sehr lebhaft, aber ohne Knall.

I. 0,1936 gr Substanz lieferten bei 15 ° C und 751 mm Druck 15,5 ccm N, entspricht 9,22 % N.

II. 0,1518 gr Substanz gaben:

0,3691 gr CO_2 = 66,32 % C
0,0681 gr H_2O = 4,90 % H.

Berechnet für $C_{17} H_{14} N_2 S O_2$

N =	9,03	gefunden 9,22 %
C =	65,80	66,32 %
H =	4,51	4,90 %

VI. Einwirkung von salpetriger Säure auf p-toluolsulfinsaures Benzylamin.

Anknüpfend an die Beobachtung, dass sich aus p-toluolsulfinsaurem Anilin, durch Natriumnitrit in berechneter Menge, das p-toluolsulfinsaure Diazophenyl darstellen lässt, wurde nun versucht, ob diese Reaktion nicht der Verallgemeinerung fähig ist, ob man mit anderen Worten nicht von p-toluolsulfinsauren Salzen überhaupt zu Diazoverbindungen gelangen konnte, insbesondere zu noch unbekannten aliphatischen Diazoverbindungen.

Versetzt man eine alkoholische Lösung von p-Toluolsulfinsäure mit Benzylamin, so tritt zunächst ziemlich starke Erwärmung ein. Auf Zusatz von Aether erstarrt die ganze Masse zu einem Brei von feinen schneeweissen Krystallnädelchen, die bei 159 ° schmelzen.

0,2334 gr Substanz lieferten bei 20° C und 751 mm Druck 11,5 ccm N, entspricht 5,50 % N.

Berechnet für $C_6H_4CH_3SO_2HNH_2CH_2C_6H_4$
$N = 5{,}32$ gefunden 5,50 %

Es hat sich also, wie zu erwarten war, p-toluolsulfinsaures Benzylamin gebildet, ein bisher noch nicht dargestellter Körper. In Wasser und Alkohol ist derselbe löslich, in Aether und Benzol unlöslich, in heissem Alkohol löst er sich spielend. Die wässrige Lösung reagiert neutral.

Das p-toluolsulfinsaure Benzylamin wurde nun in Eisessig gelöst und eine wässrige Lösung von Natriumnitrit in genau berechneter Menge zugegeben. Gasentwickelung ist fast keine zu bemerken. Bald scheiden sich weisse Krystalle aus, vom Schmelzpunkt 138°. Dieselben lösen sich in Natronlauge und fallen mit Säuren wieder aus. Es ist somit nur das schon früher erwähnte Einwirkungsprodukt von salpetriger Säure auf p-Toluolsulfinsäure entstanden:

$$(C_6H_4CH_3SO_2)_2NOH$$

Ein anderer Versuch, bei dem das p-toluolsulfinsaure Benzylamin in Alkohol gelöst wurde, führte zu demselben Resultat.

Es bildet also die p-Toluolsulfinsäure mit primären Monaminen, bei denen die Amidgruppe sich in der Seitenkette befindet, Salze, die auch durch geringe Mengen von salpetriger Säure sehr leicht gespalten werden, und sind die Versuche, aus p-toluolsulfinsauren Salzen gemischte oder rein aliphatische p-toluolsulfinsaure Diazoverbindungen darzustellen, als gescheitert zu betrachten.

Schluss.

Durch vorliegende Untersuchungen dürften im wesentlichen wohl folgende Thatsachen festgestellt sein: p-Toluolsulfinsäure giebt mit Diazochloriden der primären Monamine gut krystallisierende, aber z. T. wenig beständige, meist gelb gefärbte Salze. Vom p-toluolsulfinsauren Diazophenyl lässt sich durch Reduktion ein Sulfazid darstellen, welches durch Oxydation wieder in das Ausgangsmaterial übergeht. Durch Diazotieren von Benzidin und Zusammenbringen mit p-Toluolsulfinsäure erhält man ebenfalls gefärbte Salze, von denen sich p-toluolsulfinsaures Diazo-diphenyl durch vollständige Unlöslichkeit auszeichnet. Mit m-Diazobenzoësäure bildet p-Toluolsulfinsäure ein gelbes Salz, welches durch Addition eines Moleküles p-Toluolsulfinsäure in ein weisses Produkt übergeht. Aus o-Diazobenzoësäure und p-Toluolsulfinsäure entsteht das analoge weisse Produkt direkt, doch lässt sich in diesem Falle das ursprüngliche reine, vermutlich ebenfalls gelbe, Salz nicht isolieren. In eine Reihe mit diesen beiden letztgenannten Körpern dürfte der zu stellen sein, den man aus p-toluolsulfinsaurem Diazophenyl und Anilin erhält. α- und β-Diazonaphtyl geben mit p-Toluolsulfinsäure rot beziehentlich gelb gefärbte Salze und ist ersteres schwer von den nebenbei entstehenden Schmieren vollständig zu befreien. Die Thatsache, dass sich aus p-toluolsulfinsaurem Anilin mit der genau berechneten Menge Natriumnitrit p-toluolsulfinsaures Diazophenyl gewinnen lässt, ist nicht allgemein auf p-toluolsulfinsaure Salze der Amine anwendbar, es entstehen nicht die p-toluolsulfinsauren Diazoverbindungen des betreffenden Amins, sondern, wie an p-toluolsulfinsaurem Benzylamin bewiesen wurde, die bekannten Produkte der Einwirkung von salpetriger Säure auf p-Toluolsulfinsäure.

Vorliegende Arbeit wurde im organisch-chemischen Laboratorium der Technischen Hochschule zu Dresden ausgeführt.

Es sei mir gestattet, meinem hochverehrten Lehrer Herrn Geheimrat Professor Dr. von Meyer auch an dieser Stelle für die jederzeit gebotene Anregung und Unterstützung, sowie für die grosse Liebenswürdigkeit, mit welcher er mir das Ausgangsmaterial zur Verfügung stellte, meinen aufrichtigsten Dank auszusprechen.